# THIN ORGANIC FILM TRANSISTOR

Publication number: JP5055568

Publication date: 1993-03-05

Inventor:

NAMIKATA TAKASHI

Applicant:

ASAHI CHEMICAL IND

**Classification:** 

- international:

H01L51/05; H01L29/78; H01L29/786; H01L51/30;

H01L51/05; H01L29/66; (IPC1-7): H01L29/28;

H01L29/784

- European:

Application number: JP19910215748 19910828 Priority number(s): JP19910215748 19910828

Report a data error here

#### Abstract of JP5055568

PURPOSE:To provide an organic transistor having a film quality which has easy manufacture, and excellent surface properties and smoothness and excellent electric characteristics. CONSTITUTION:A thin organic film transistor which uses a doped condensed polycyclic aromatic compound thin film having 4-13 condensed benzene rings, is provided. The transistor utilizes semiconductor characteristics of a condensed polycyclic aromatic compound doped with acceptor or donor molecule. The transistor is easily manufactured and provided with excellent electric characteristics different from a semiconductor element of normally inorganic/ organic materials. Since the temperature of a substrate can be kept equal to the ambient temperature during the manufacture of the transistor, the transistor can be formed on various types of substrates. Further, since the film quality has excellent surface properties and smoothness, it is industrially useful.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Family list

1 family member for: JP5055568

Derived from 1 application

Backto UP505

1 THIN ORGANIC FILM TRANSISTOR

**Inventor:** NAMIKATA TAKASHI

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

EC:

IPC: H01L51/05; H01L29/78; H01L29/786 (+5)

Publication info: JP5055568 A - 1993-03-05

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-55568

(43)公開日 平成5年(1993)3月5日

(51) Int.Ci. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI		技術表示箇所
H01L 29/784 29/28		8728-4M 9056-4M	H01L	29/78	311 B
			5	審査請求 未謂	背水 請求項の数1(全 4 頁)
(21)出願番号	特願平3-215748	<b>- 類平3-215748</b>		000000033 旭化成工業株	式会社
(22)出願日	平成3年(1991)8	月28日		大阪府大阪市	市北区堂島浜1丁目2番6号
			(72)発明者		i鮫島2番地の1 旭化成工業

# (54) 【発明の名称】 有機薄膜トランジスタ

### (57)【要約】

【目的】 本発明の課題は、製造が容易でかつ表面性、 平滑性に優れた膜質を有し、かつすぐれた電気的特性を 兼ね備えた有機トランジスタを提供することを目的とす るものである。

【構成】 ドーピングが施された縮合ベンゼン環の数が 4以上13以下である縮合多環芳香族化合物薄膜を用いることを特徴とする有機薄膜トランジスタである。本発明のトランジスタはアクセプタまたはドナー分子がドーピングされた縮合多環芳香族化合物の半導体特性を利用したものである。

【効果】 本発明のトランジスタは通常の無機材料、有機材料の半導体素子と異なり作製が容易でありかつ優れた電気的特性を示す。該トランジスタの製造において基板温度が常温で行えるため種々の基板上にトランジスタが形成可能である。また、膜質として表面性・平滑性などに優れるため工業上有用である。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドーピングが施された縮合ペンゼン環の 数が4以上13以下である縮合多環芳香族化合物薄膜を 用いることを特徴とする有機薄膜トランジスタ

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、トランジスタに関する ものである。

[0002]

材料を用いた半導体トランジスタが知られている。これ らのトランジスタは半導体のp-n接合、MIS(金属 **- 絶縁体 - 半導体)構造を用いたものであり、それによ** り整流、増幅などの特性を示すものである。有機材料を 用いたトランジスタは考案されているが、通常有機薄膜 の薄膜形成が困難であるためトランジスタ作製が難しか った。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、作製 が容易で優れた特性を有する有機薄膜トランジスタを提 20 Baなどのアルカリ土類金属、Y、La、Ce、Pr、 供することを目的とするものである。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者は、薄膜形成能 の優れた有機薄膜を用いたトランジスタを得るべく鋭意 検討を重ねた結果、有機半導体である芳香族化合物の良 質の薄膜を用いた有機薄膜トランジスタを見いだし、本 発明を成すに至った。すなわち本発明は、ドーピングを 施した縮合ペンゼン環の数が4以上13以下である縮合 多環芳香族化合物薄膜を用いることを特徴とする有機薄 膜トランジスタである。本発明のトランジスタは縮合多 30 として、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピン 環芳香族化合物の薄膜が半導体的特性を有し、この電気 的特性を用いるものである。

【0005】本発明に用いる縮合多環芳香族化合物につ いて説明する。本発明に用いる縮合多環芳香族化合物 は、その縮合したベンゼン環の数が4以上13以下の化 合物またはそれらの混合物である。このような化合物と して例えば、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘ プタセン、ジベンゾベンタセン、テトラベンゾベンタセ ン、ピレン、ジペンゾピレン、クリセン、ペリレン、コ ロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカム 40 る。またスパッタリング法で薄膜を作製する場合、縮合 アントラセンなどを挙げることができる。これらの化合 物の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルポニル基 などの官能基に置換した誘導体も本発明に用いることが できる。この誘導体としてトリフェノジオキサジン、ト リフェノジチアジン、ヘキサセンー6、15ーキノンな どを挙げることができる。

【0006】つぎに、前記のドーピングが施された縮合 多環芳香族化合物薄膜について説明する。本発明のドー ピングとは電子授与性分子(アクセクター)または電子

することを意味する。従って、ドーピングが施された薄 膜は、前記の縮合多環芳香族化合物とドーパントを含有 する薄膜である。本発明に用いるドーパントとしてアク セプター、ドナーのいずれも使用可能である。このアク セプターとしてC12、Br2、I2、IC1、IC1 3、IBr、IFなどのハロゲン、PF5、AsF5、 SbF5、BF3、BC13、BBr3、SO3などの ルイス酸、HF、HC1、HNO3、H2S<sup>-</sup>O4、H . C104, FS03H, C1S03H, CF3S03H 【従来の技術】これまでSi、ガリウムひ素などの無機 10 などのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機 酸、FeCl3、FeOCl、TiCl4、ZrC1 4, HfCl4, NbF5, NbCl5, TaCl5, MoC15, WF5, WC16, UF6, LnC13 (Ln=La、Ce、Nd、Pr、などのランタノイド とY)などの遷移金属化合物、Clī, Brī, Iī, C104-, PF6-, AsF5-, SbF6-, BF 4- 、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどを 挙げることができる。またドナーとしては、LI、N a、K、Rb、Csなどのアルカリ金属、Ca、Sr、 Nd. Sm. Eu. Gd. Tb. Dy. Ho. Er. Y bなどの希土類金属、アンモニウムイオン、R4P+、 R4As+、R3S+、アセチルコリンなどをあげるこ とができる。これらのドーパントを縮合多環芳香族化合 物薄膜に導入するドーピングについて説明する。このド ーピングの方法として予め縮合多環芳香族化合物の薄膜 を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、縮合 多環芳香族化合物薄膜作製時にドーパントを導入する方 法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピング グ、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させ てドーピングする液相ドーピング、個体状態のドーパン トを該薄膜に接触させてドーバントを拡散ドーピングす る固相ドーピングの方法をあげることができる。また液 相ドーピングにおいては質解を施すことによってドービ ングの効率を調整することができる。後者の方法では、 たとえば真空蒸着法を用いる場合、縮合多環芳香族化合 物とともにドーパントを共蒸着することによりドーパン トを縮合多環芳香族化合物薄膜に導入することができ 多環芳香族化合物とドーパントの二元ターゲットを用い てスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させる ことができる。

【0007】縮合多環芳香族化合物薄膜の形成方法とし て、たとえば真空蒸着法、MBE法、CVD法、スパッ タリング法などの乾式薄膜形成法を採用することができ る。この縮合多環芳香族化合物薄膜は、基板温度が常温 でも優れた平滑性、表面性を有する。また、該化合物の 溶液をもちいてスプレーコート法、スピンコート法、プ 供与性分子(ドナー)をドーパントとして該薄膜に導入 50 レードコート法、デイップコート法などで薄膜を形成さ

3

せることができる。

4

【0008】本発明のトランジスタの構造について説明 する。この構造例として電界効果型、パイポーラ型をあ げることができる。電界効果型トランジスタ(FET) の構成例として間隔をおいて2つの金属あるいは半導体 材料の電極(ドレインとソース)を基板上に形成してお き、その上はドーピングされた縮合多環芳香族化合物薄 膜を作製する。さらにこの上に絶縁体薄膜を形成した上 に金属あるいは半導体の電極(ゲート)を取り付けるこ とによりFETが作製できる。別の構成として、ゲート 10 電極を基板上に形成した基板上に絶縁体薄膜、ドーピン グレた縮合多環芳香族薄膜の順で形成し、その上に間隔 をおいてドレインとソース電極を取り付ける構成でFE Tを作製することができる。パイポーラ型の構成例とし てp型半導体-n型半導体-p型半導体の構成、n型半 導体-p型半導体-n型半導体の構成が適用できる。ド ーピングした縮合多環芳香族化合物薄膜はこのp-型半 導体またはn-型半導体として用いる。電子授与性分子 をドーパントとしてドーピングした縮合多環芳香族化合 物薄膜はp型半導体になりやすく、電子供与性分子をド 20 ーパントとしてドーピングした縮合多環芳香族化合物薄 膜はn型半導体になりやすい性質を有する。本発明のパ イポーラ型トランジスタでは構成される前記のp型半導 体あるいはn型半導体のうち少なくとも1つの半導体に ドーピングされた縮合多環芳香族化合物薄膜を含有する ものである。このパイポーラトランジスタの構成例とし ては、たとえばp型半導体、n型半導体、p型半導体を 順次積層する方法で構成する場合、縮合多環芳香族化合 物薄膜を形成させた後、ドーパントを前記のドーピング イポーラ型を構成することもできる。このパイポーラ型 トランジスタの半導体の一部、FET型トランジスタの 基板に縮合多環芳香族化合物以外の半導体を用いること ができる。

【0009】ここで用いる縮合多環芳香族化合物以外の 半導体として無機半導体、有機半導体のいずれも使用可 能である。ここの具体例として、無機半導体では、たと えばシリコン、ガリウムひ素、ガリウムアルミニウムひ 素、ガリウム燐、インジウムひ素、インジウムアンチモ ン、炭素系半導体、酸化すず、酸化インジウム、酸化チ 40 タン、酸化鉛、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、Yー Ba-Cu-O系、Bi-Sr-Ca-Cu-O系など の複合酸化物、有機半導体としてポリアセチレン、ポリ アリレンピニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポ リピロール、ポリチエニレンピニレン、ポリピニルカル パゾール、ポリフエニレンスルフィド、ポリピニレンス ルフィド、ポリフエニレンなどの共役系高分子とこれら の高分子にアクセプター分子またはドナー分子を導入し た導電性高分子、テトラチアフルバレン(TTF)-テ

ンテトラチアフルパレン(BEDTTTF)-過塩素酸 錯体、BEDTTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素 錯体、などの有機分子錯体を挙げることができる。

4

【0010】また電気的特性検出、他の素子への接合の ために電極を設けることができる。この電極の作製法と しては、真空蒸着法、MBE法、スパッタ法、スプレー コート法、CVD法など前記の縮合多環芳香族化合物の 薄膜形成法が利用できる。また、この電極作製を縮合多 環芳香族化合物の薄膜作製より前に行うこともできる。 この電極材料として、金、銀、銅、アルミニウム、イン ジウム、ルビジウム、カリウム、マグネシウム、鉄など の金属、前記の縮合多環芳香族化合物以外の半導体、な らびにドーピングされた縮合多環芳香族化合物を用いる ことができる。

【0011】このようにして作製したトランジスタは、 整流特性、増幅特性を示す。本発明のトランジスタは従 来の無機材料のトランジスタに比べ作製温度が比較的低 いこと、基板材料の限定が小さいなど容易に作製できる 特長を有する。また将来分子素子として応用することも 可能と思われ工業上有用である。

#### [0012]

【実施例】次に実施例および参考例によって本発明をさ らに詳細に説明する。

#### [0013]

【実施例1】50μm間隔の金電極を取り付けた石英基 板上にペンタセン薄膜を2000オングストロームの膜 厚で真空蒸着法で形成させた。該薄膜上に絶縁層として 窒化シリコンを1000オングストロームの膜厚で設け た上に金薄膜を300オングストロームの膜厚で積層し により拡散してp型あるいはn型の半導体を作製してパ 30 て電極とした。ついでヨウ素ガスをペンタセン薄膜に接 触させてドービングを行いペンタセン薄膜にヨウ素を導 入した。この構成で基板側の電極をドレイン、ソース、 表面電極をゲートとして電界効果型トランジスタを作製 した。このトランジスタの電気的特性を電流-電圧曲線 測定より評価した(ヒューレートパッカード製半導体パ ラメータアナライザー、4145Bを使用した)。ゲー ト電極に一定電圧を印可しながらドレイン、ソース両電 極間の印可電圧を-10から10Vで繰り返し走査して ドレインとソース間の電流を検出してI-V曲線を測定 した。ゲート電圧は0V、-5V、5Vで変化させて測 定した。その結果、明瞭な飽和電流が観測でき、ゲート 電圧により飽和電流変化が認められ増幅特性が確認でき た。

#### [0014]

【実施例2】金電極を部分的に設けた石英基板上に絶縁 層としてアントラセン薄膜を膜厚2000オングストロ ームで形成させた後ペンタセン薄膜を膜厚1300オン グストロームで作製した。ついでペンタセン薄膜上に5 0μmの間隔を置いて2つの金電極を蒸着した。ここ トラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレ 50 で、基板側の電極をゲート電極、表面の2つの電極をド

レイン、ソース電極として電界効果型トランジスタを構成した。ついで該薄膜をガラス容器に取り付け、Rb金属塊を容器の底に置いた後減圧に保持した。ついで該容器内部を減圧に保持しながら全体を150℃で加熱してペンタセン薄膜にRbを導入してドーピングした。実施例1の電気的特性評価と同様にして、一定のゲート電圧でドレイン、ソース間の電圧を変化させてドレインーソース間の電流を測定した。その結果電流一電圧曲線の電流的和が認められ、ゲート電圧変化によって電流値が変化する増幅特性が認められた。

## [0015]

【実施例3】電導度20S/cmのn-型シリコン基板 上に酸化シリコン薄膜を膜厚1000オングストローム で形成させて絶縁膜を作製した。この基板上にペンタセ ンを膜厚2000オングストロームで真空蒸着した。さ らに100μmの間隔で金薄膜(300オングストロー ム膜厚)を形成させて電極とした。ついでペンタセン薄 膜をガラス容器に取り付け、ガラス容器の底にカリウム 金属塊を入れ減圧(10~10 Torr)に保持した。この ガラス容器を減圧に保持しながら、容器を170℃に加 20 熱してカリウム金属塊から発生する蒸気でペンタセン薄 膜にカリウムのドーピングを行った。ここでシリコン基 板をゲートとして、表面の電極をドレイン、ソースとし て電界効果型トランジスタを作製した。実施例1と同様 ... にしてゲート電圧一定のもと、ドレインーソース両電極 間のI-V曲線を測定した。その結果、ドレインーソー ス間の電圧増加とともに電流値が飽和した。またゲート 電圧を5Vから-5Vに変化させることによって、ドレ

イン-ソース間電流が増加することがわかった。 【0016】

【実施例4】あらかじめ2000μmの間隔で金薄膜 (500オングストロームの膜厚)を部分的に形成させ た石英ガラス基板上の一部にジベンゾベンタセン薄膜を 真空蒸着法で膜厚2000オングストロームで作製し た。このジベンゾベンタセン薄膜にヨウ素蒸気を接触さ せてジベンゾベンタセン薄膜にヨウ素をドーピングし た。ついで金薄膜のない石英基板上に形成させたジベン 10 ソベンタセンの上にルビジウム金属の線(直径100μ m) を置き減圧下 (10<sup>-5</sup> Torr) 50℃に加熱して ルビジウムをジベンゾペンタセン薄膜内部に拡散させ た。下部の2つの電極とルビジウム金属塊を電極として パイポーラートランジスタを構成した。下部電極の一つ (コレクタ) の電位が一定の条件でルビジウム金属(ペ ース)ともう一つの下部電極(エミッタ)間の電圧電流 曲線を測定した。その結果電流ー電圧曲線の電流値が電 圧増加によって急激に増加することがわかった。また、 コレクタ電位の変化 (0 Vから-10 V) によってエミ ッターベース間の電流が増加した。

### [0017]

【発明の効果】本発明のトランジスタは通常の無機材料、有機材料の半導体素子と異なり作製が容易でありかつ優れた増幅機能を示す。該トランジスタの製造において基板温度が通常常温で行えるため種々の基板上にダイオードが形成可能である。また、膜質として表面性・平滑性などに優れるため工業上有用である。